

# カラーフィルターの製造方法、カラーフィルター及びその製造装置

特開平 11-133224

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-133224

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月21日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
G 0 2 B 5/20	1 0 1	G 0 2 B 5/20
5/22		1 0 1
		5/22

審査請求 未請求 請求項の数24 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願平9-297466	(71) 出願人	000005496 富士ゼロックス株式会社 東京都港区赤坂二丁目17番22号
(22) 出願日	平成9年(1997)10月29日	(72) 発明者	大津 茂実 神奈川県足柄上郡中井町境430 グリーン テクなかい 富士ゼロックス株式会社内
		(72) 発明者	坪 英一 神奈川県足柄上郡中井町境430 グリーン テクなかい 富士ゼロックス株式会社内
		(72) 発明者	夫 龍淳 神奈川県足柄上郡中井町境430 グリーン テクなかい 富士ゼロックス株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 中島 淳 (外4名)

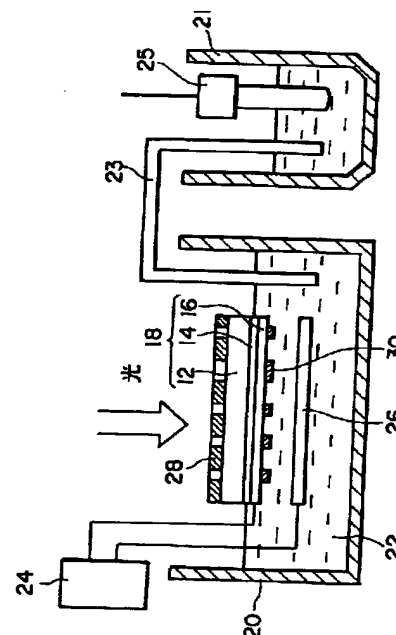
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カラーフィルターの製造方法、カラーフィルター及びその製造装置

## (57) 【要約】

【課題】 フォトリソグラフィーを使用することなく、工程数も少なく、高解像度で制御性も高いカラーフィルターの製造方法を提供する。

【解決手段】 透明基板12上に透明導電膜14、半導体薄膜16を順次形成した基板18を準備し、液体を保持し得る容器20内に色材とpHの変化により化学的に溶解或いは析出・沈降する電着材料とを含有する水系液体22を準備し、画像パターンに従って電流または電界を供与できる手段24を透明導電膜に接続した基板18を半導体薄膜16が水系液体22に浸漬されるよう固定し、電極対の他方である対向電極26を該容器20内に配置し、該基板18の透明基板12上に所定のマスクパターン28を配置して光照射を行い、光照射による起電力が発生した部分に選択的に電着材料を含む電着膜30を析出させて単色のカラーフィルターを形成する。色材の色調を変えて、複数のカラーフィルターを形成する工程を繰り返して多色のカラーフィルターを形成しうる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明基板上に透明導電膜を形成し、その上部に有機半導体膜又は無機半導体膜を形成した基板を準備し、

液体を保持しうる容器内に色材と pH の変化により化学的に溶解或いは析出・沈降する電着材料を含有する水系液体を準備し、

電流または電界を供与できる手段を透明導電膜に接続した該基板を半導体薄膜が該水系液体に浸漬されるよう固定するとともに、電極対の他方である対向電極を合わせ持つ装置を該容器内に配置し、

該基板を透明基板上に光照射を行い、光照射による起電力が発生した部分に選択的電着材料を含む電着膜を析出させて単色のカラーフィルターを形成すること、を特徴とするカラーフィルターの製造方法。

【請求項 2】 前記色材の色調を変えて、複数の単色のカラーフィルターを形成する工程を繰り返すことにより、多色のカラーフィルターを形成することを特徴とする請求項 1 記載のカラーフィルターの製造方法。

【請求項 3】 前記電着材料として、ブラックマトリックスを形成しうる色材を含有し、請求項 2 に記載の方法により、複数色のカラーフィルターを形成した後、電圧を印加して、カラーフィルターを構成する複数色の電着膜の未形成部分に電着膜によるブラックマトリックスを形成する工程を含むことを特徴とするカラーフィルターの製造方法。

【請求項 4】 前記電着材料として、ブラックマトリックスを形成しうる色材を含有し、請求項 2 に記載の方法により、複数色のカラーフィルターを形成した後、基体全面に光を照射しながら通電して、カラーフィルターを構成する複数色の電着膜の未形成部分に電着膜によるブラックマトリックスを形成することを特徴とするカラーフィルターの製造方法。

【請求項 5】 前記電着材料として、絶縁性の高い材料を使用し、カラーフィルター電着膜表面の絶縁性を利用して、カラーフィルター未形成領域のみに選択的にブラックマトリックス電着膜を形成することを特徴とする請求項 3 又は 4 に記載のカラーフィルターの製造方法。

【請求項 6】 前記基体上に形成された半導体薄膜が n 型半導体からなり、前記電着材料として分子内にカルボキシル基を持つ化合物を用いることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載のカラーフィルターの製造方法。

【請求項 7】 前記基体上に形成された半導体薄膜が、n 型半導体と p 型半導体を順に積層した p n 接合、または n 型半導体、i 型半導体、p 型半導体を順に積層した p i n 接合を持つ半導体からなり、前記電着材料として分子内にカルボキシル基を持つ化合物を用いることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載のカラーフィルターの製造方法。

【請求項 8】 前記基体上に形成された半導体薄膜が p 型半導体からなり、前記電着材料として分子内にアミノ基またはイミノ基を持つ化合物を用いることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載のカラーフィルターの製造方法。

【請求項 9】 前記基体上に形成された半導体薄膜が、p 型半導体と n 型半導体を順に積層した p n 接合、または p 型半導体、i 型半導体、n 型半導体を順に積層した p i n 接合を持つ半導体からなり、前記電着材料として分子内にアミノ基またはイミノ基を持つ化合物を用いることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載のカラーフィルターの製造方法。

【請求項 10】 前記電着材料が、分子内にカルボキシル基を有する染料又はその混合物からなり、pH の変化により溶解度が変化する特性を有することを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載のカラーフィルターの製造方法。

【請求項 11】 前記電着材料が、分子内に疎水基と親水基を併せ持ち、該高分子を構成するモノマー単位の疎水基数が親水基と疎水基の総数の割合の 40% から 80% の範囲であり、親水基部分の 50% 以上が pH の変化により親水基から疎水基に可逆的に変化する特性を有し、且つ、酸価が 30 ~ 600 である共重合体と、微粒子色材とを含有することを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載のカラーフィルターの製造方法。

【請求項 12】 前記電着材料が、分子内に pH を変化させることにより析出・沈降する単位と、色材単位とを併せ持つ化合物を含有することを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載のカラーフィルターの製造方法。

【請求項 13】 前記 n 型半導体として酸化チタンを使用したことを特徴とする請求項 6、7、9 のいずれか 1 項に記載のカラーフィルターの製造方法。

【請求項 14】 前記電着材料を含む水系液体に電着特性に影響を与えない酸性又はアルカリ性物質を加えて水系液体中の pH を制御し、5 V 以下の電圧の印加によっても電着膜の形成を可能にしたことを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載のカラーフィルターの製造方法。

【請求項 15】 透明基板上に透明導電膜を形成し、その上部に有機半導体薄膜又は無機半導体薄膜を形成した基板を準備し、

液体を保持し得る容器内に色材と pH の変化により化学的に溶解或いは析出・沈降する電着材料を含有する水系液体を準備し、

少なくとも画像パターンに従って電流または電界を供与できる手段を透明導電膜に接続した該基板を半導体薄膜が該水系液体に浸漬されるよう固定するとともに、電極対の他方である対向電極を合わせ持つ装置を該容器内に配置し、

該基板の透明基板上にて光照射を行い、光照射による起電力が発生した部分に選択的に電着材料を含む電着膜を析出させて単色のカラーフィルターを形成すること、を特徴とするカラーフィルターの製造方法。

【請求項 1 6】 前記電着膜の析出が、前記水系液体に塩橋を介して飽和カロメル標準電極が接続された場合の前記標準電極電位に対する前記電流または電界を供与できる手段の電位が 5 V 以下で行われる請求項 1 乃至 1 5 のいずれか 1 項に記載のカラーフィルターの製造方法。

【請求項 1 7】 前記電着材料としてブラックマトリックスを形成をしようする色材を含有し、ブラックマトリックスを形成した後、複数の単色のカラーフィルターを形成する工程を繰り返す工程を含むことを特徴とする請求項 1 に記載のカラーフィルターの製造方法。

【請求項 1 8】 透明基板上に透明導電膜を形成し、その上部に有機半導体膜又は無機半導体膜を形成した基板を準備し、

液体を保持しうる容器内に色材と pH の変化により化学的に溶解或いは析出・沈降する電着材料を含有する水系液体を準備し、

該基板を半導体膜が該水系液体に浸漬されるよう固定するとともに、電極対の他方である対向電極を合わせ持つ装置を該容器内に配置し、

任意に前記透明導電膜にバイアス電圧に印可しつつ該基板の透明基板上に光照射を行い、光照射による起電力が発生した部分に選択的に電着材料を含む電着膜を析出させて単色のカラーフィルターを形成することを特徴とするカラーフィルタの製造方法。

【請求項 1 9】 透明基板上に透明導電性層、透明な有機半導体層又は無機半導体層、着色成分及び pH の変化により化学的に溶解或いは析出・沈降する高分子を含有する電着材料により形成された有色電着膜層を順次、積層してなることを特徴とするカラーフィルター。

【請求項 2 0】 前記有色電着膜層が、赤、緑、青の色相を有する有色電着膜が同一層内に配置されていることを特徴とする請求項 1 9 に記載のカラーフィルター。

【請求項 2 1】 さらに、ブラックマトリックスを備えることを特徴とする請求項 1 9 に記載のカラーフィルター。

【請求項 2 2】 前記有色電着膜を構成する高分子が、疎水基と親水基を併せ持ち、該高分子を構成するモノマー単位の疎水基数が親水基と疎水基の総数の割合の 4 0 % から 8 0 % の範囲であり、親水基部分の 5 0 % 以上が pH の変化により親水基から疎水基に可逆的に変化する特性を有し、且つ、酸価が 3 0 ~ 6 0 0 である共重合体であることを特徴とする請求項 1 9 乃至 2 1 のいずれか 1 項に記載のカラーフィルター。

【請求項 2 3】 前記請求項 1 乃至 1 8 のいずれか 1 項に記載のカラーフィルターの製造方法により製造されたことを特徴とするカラーフィルター。

【請求項 2 4】 透明基板上に透明導電膜を形成し、その上部に有機半導体薄膜又は無機半導体薄膜を形成した基板と、色材と pH の変化により化学的に溶解或いは析出・沈降する電着材料を含有する水系液体を満たした容器と、少なくとも画像パターンに従って電流または電界を供与できる手段と、電極対の他方である対向電極と、該基板の透明基板上に光照射を行う光源とを備え、該透明導電膜に該電流または電界を供与できる手段が接続され、該基板が半導体薄膜が該水系液体に浸漬されるよう固定されていることを特徴とするカラーフィルターの製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】本発明は、C C D カメラや液晶表示素子などの各種表示素子やカラーセンサーに使用されるカラーフィルター及びその形成技術に関するものであり、着色層やブラックマトリックスの製造方法に関する。具体的には、フォトリソ工程を使わずに着色層やブラックマトリックスを簡便にしかも高解像度で形成しうる新規なカラーフィルターの製造方法、それに用いる製造装置及びそれにより得られた、フィルター内に透明な半導体膜を有する平滑性の高いカラーフィルターに関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】現在、カラーフィルターの製造方法としては、(1) 染色法、(2) 顔料分散法、(3) 印刷法、(4) インクジェット法 (5) 電着法などが知られている。

(1) 染色法は、ガラス基板上に染色させるための水溶性高分子を形成し、これをフォトリソグラフィの工程を経て所望の形状にパターンニングした後、染色液に浸すことで着色されたパターンを得て、これを 3 回繰り返し R、G、B のカラーフィルター層を得る方法である。得られたフィルターは透過率も高く色相も豊富で、技術の完成度も高いため、現在カラー固体撮像素子 (C C D) に多用されていたが、染料を使用するため耐光性に劣り、製造工程の数も多いことから、液晶表示素子 (L C D) 用としては、近年、顔料分散法に取って代わられている。

(2) 顔料分散法は、近年最も主流のカラーフィルターの製造方法である。まず、ガラス基板上に顔料を分散した樹脂層を形成し、これをフォトリソグラフィ工程を経てパターンニングする。これを 3 回繰り返し R、G、B のカラーフィルター層を得る。この製造法は、技術の完成度は高いが工程数が多くコストが高いのが欠点である。

(3) 印刷法は熱硬化型の樹脂に顔料を分散させ、印刷を 3 回繰り返し R、G、B を塗り分け、その後で熱を加えて樹脂を硬化させることでカラーフィルター層を得る。この方法は、R、G、B 層の形成に際して

は、フォトリソグラフィーが必要としないが、解像度や膜厚の均一性の点に問題がある。

(4) インクジェット法は基体上に水溶性高分子のインク受容層を形成し、この上に親水化・疎水化処理を施した後、親水化された部分にインクジェット法でインクを吹きつけ R. G. B. 層を塗り分けカラーフィルター層を得る方法である。この方法も、R. G. B. 層の形成に際しては、フォトリソグラフィーを必要としないが、解像度の点で劣る。また、隣接するフィルター層に吹き付け時にインクの小滴が飛散して混色する確率が高く位置精度の点でも劣る。

(5) 電着法は、水溶性高分子に顔料を分散させた電解溶液中で、予めパターンニングした透明電極上に 7 0 V 程度の高電圧を印加し、電着膜を形成することで電着塗装を行い、これを 3 回繰り返し R. G. B. のカラーフィルター層を得る。この方法は、予め、透明電極をフォトリソグラフィーによりパターンニングして、これを電着用電極として使用する必要があり、パターン形状が限定されるため、T F T 液晶用には使えないという欠点がある。

【0 0 0 3】本発明者らは、このような電着技術そのものを原理的なところから検討することにより、水溶性の色素分子の中には、酸化状態、中性状態及び還元状態で水への溶解度が大きく変化する分子があることに着目した。このような特性をもつ化合物の例を挙げれば、例えば、フルオレセイン系の色素であるローズベンガルやエオシンは pH 4 以上では還元状態をとり水に溶解するが、pH 4 未満の領域では酸化されて中性状態となり析出、沈殿する。また、一般にカルボキシル基をもった色素材料は、構造変化を伴わなくても溶液の水素イオン濃度 (pH) によって溶解度が大きく変化することが知られており、具体的には、耐水性改良インクジェット染料は、pH 6 以上では水に溶けるがそれ以下では沈殿する。これらの色素を純水中に溶解し、溶液中に電極を浸して電圧を印加すると、陽極側の電極上にこれらの色素分子からなる電着膜が生成される。また、カルボキシル基を持った高分子の一種である水溶性アクリル樹脂も pH が 6 以上では水に溶けるが、それ以下では沈殿する。この高分子中に顔料を分散させて、溶液中に電極を浸し電圧を印加すると、陽極側の電極上に顔料及び高分子が析出して顔料と高分子が混合された電着膜が形成される。これらの電着膜は、逆電圧を印加するか pH 1 0 ~ 1 2 の水溶液に浸すことで、水溶液中に再溶出させることができる。また、キノニン染料の一つであるオキサジン系の塩基性染料 Cathilon Pure Blue 5 G H (C. I. Basic Blue 3) やチアジン系の塩基性染料メチレンブルー (C. I. Basic Blue 9) は pH が 1 0 以下では酸化状態を取り発色しているがそれ以上になると還元されて不溶化し析出する。これらの色素を純水中に溶解し、溶液中に

電極を浸し電圧を印加すると、陰極側の電極上にこれらの色素分子からなる電着膜が生成される。これらの色素電着膜は、逆電圧を印加するか pH 8 以下の水溶液に浸すことで、元に戻って水溶液中に再溶出する。

- 05 【0 0 0 4】従来の電着技術は、電着膜形成に必要な電圧が約 7 0 V と高く、このような高い電圧を印加すると、半導体と電解液とのショットキーバリアを壊してしまい画像形成はできない。また、透明で実用的なカラーフィルターの形成に使用可能な半導体は皆無であった。
- 10 このことから、先に述べた従来の電着塗装を利用したカラーフィルターの製造方法においては、透明電極のパターンニングが必要とされ、それがカラーフィルターのパターンの形状が限定される要因となっている。
- 【0 0 0 5】また、導電性高分子のドーピング・脱ドーピングに色素を用い、光で画像形成する方法も提案されているが、導電性高分子がなくても色素のみで電着膜を形成することは可能である。ところが、色素自体で電着膜を形成するのに必要な電圧は、導電性高分子がある場合に比較して大きくなる。一方、光起電力は汎用の Si
- 20 においても約 0. 6 V 程度であり、画像形成するには光起電力だけでは不十分である。従って、バイアス電圧を印加してかさ上げする方法が考えられるが、それでも一定の電圧 (使用する半導体のバンドギャップに依存した電圧) 以上になると、光起電力の形成に必要な半導体と溶液の間のショットキーバリアが壊れてしまうという問題があり、印加できるバイアス電圧には限界がある。このため、光起電力を用いた水溶液中での画像形成は、1. 0 V 以下で酸化還元するポリピロールなどの導電性高分子の光重合反応を使うものなどに限られていた。また、この分野で公知の特開平 5 - 1 1 9 2 0 9 号公報 (「カラーフィルター製造方法及びカラーフィルター製造用の電着基板」) や、特開平 5 - 1 5 7 9 0 5 公報 (「カラーフィルター製造方法」) においては、電着電圧は 2 0 V から 8 0 V と高くなっており、電着物質として高分子の酸化還元反応を利用している。このように、一般的に電着用塗装として良く知られている高分子は、電着に必要な電圧が 1 0 V 以上である。従って、画像形成には電子写真用の  $ZnO_2$  などのフォトコンダクティブ特性を利用するなどしていたが取り扱いの容易な水系液体で使用可能な実用的な材料は未だ見いだされていない。
- 30
- 35
- 40

- 【0 0 0 6】また、カラーフィルターはカラーフィルター層だけで使用することは殆どなく、各カラーフィルター画素間をブラックマトリックスで覆ったものを用いることが一般的である。通常、ブラックマトリックスの形成にはフォトリソグラフィーが使われており、コストアップの大きな要因の一つである。従って、R. G. B. 層とブラックマトリックスを含めて考えると、高解像度で、制御性が高く、さらにフォトリソグラフィー工程を必要とせず、工程数が少ない、カラーフィルターの製造
- 45
- 50

方法は見いだされていないのが現状である。例えば、液晶カラーディスプレイ装置等において、カラーフィルターがコストの大きな部分を占めることは周知であるが、これもカラーフィルターの製造において、歩留りが上がらずコストが高いことが大きな要因である。

【0007】さらに、前記(1)～(5)の各方法で製造されたカラーフィルターのうち、フォトリソグラフィ工程による(1)、(2)及び(5)の方法で得られたものはリソグラフィによって基体や形成されたカラーフィルター層の表面には凹凸が形成され、印刷の技術を応用した(3)及び(4)の方法で得られたものはインク層の表面に不均一な部分があり、いずれも表面の平滑性に問題があり、このため、上部に簡単な保護層を形成しても、保護層の厚みではその凹凸を充分には緩和できず、平滑化処理を行わなければ、理想的な平滑性が達成されないのが現状であった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、フォトリソグラフィを使用することなく、工程数も少なく、しかも、高解像度で制御性も高いカラーフィルターの製造方法を提供することである。また、微細で複雑な画素配置であっても対応でき、ブラックマトリックスの形成が容易で、大量生産可能な簡便なカラーフィルターの製造方法及びそれに用いる製造装置を提供することである。さらに、本発明の他の目的は、微細で複雑な画素配置に対応でき、且つ、表面の平滑性に優れ、フィルター内に透明な半導体膜を有する応用性の高いカラーフィルターを提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明者らは電着技術そのものを原理的なところから改めて見直した。そして、前述した水への溶解度が大きく変化する分子について、その物性などを詳しく検討した。この分子の溶解度変化による溶解或いは析出、沈殿の相変化は、分子を電気化学的に直接酸化還元するか、または分子が溶けている水溶液のpHを変化させることで行える。これら電気化学的に相変化する材料を以下、適宜、電着材料と称する。本発明のカラーフィルターの製造方法は、透明基板上に透明導電膜を形成し、その上部に有機半導体膜又は無機半導体膜を形成した基板を準備し、液体を保持しうる容器内に色材とpHの変化により化学的に溶解或いは析出・沈降する電着材料を含む水系液体を準備し、電流または電界を供与できる手段を透明導電膜に接続した該基板を半導体薄膜が該水系液体に浸漬されるよう固定するとともに、電極対の他方である対向電極を合わせ持つ装置を該容器内に配置し、該基板を透明基板上に光照射を行い、光照射による起電力が発生した部分に選択的電着材料を含む電着膜を析出させて単色のカラーフィルターを形成すること、を特徴とする。

【0010】この方法によれば、電着材料を水系の液体中に溶解、分散し、水系液体中に電極を浸して電圧を印加すると、陽極側の電極上にこれらの電着材料からなる電着膜が生成される。電着材料が無色あるいは淡色高分子材料である場合には、この高分子中に顔料等の色材を分散させて、溶液中に電極を浸し電圧を印加すると、陽極側の電極上に色材を含んだ状態で高分子が析出して顔料と高分子が混合された有色の電着膜が形成される。また、電着材料自体が有色物質である場合には、そのまま着色電着膜が形成されるが、その場合は特に色材を添加する必要はなく、本発明において、「色材とpHの変化により化学的に溶解或いは析出・沈降する電着材料」とは、それ自体が色材となる染料からなる電着材料をも包含するものとする。これらの電着膜は、逆電圧を印加するか、溶解度の高いpH(アニオン性電着材料ではpH1.0～1.3、カチオン性電着材料ではpH1～4)の水溶液に浸すことで、水溶液中に再溶出させることができる。なお、本発明において、「水系液体」とは電着材料(染料、顔料、高分子化合物等)の全てもしくは一部が水系媒体に溶解もしくは分散した水溶液もしくは水系分散液を総称するものである。

【0011】前記電着膜形成には、ある一定以上の閾値電圧が必要であり、電流が流れれば必ず電着膜が形成されるわけではない。従って、バイアス電圧を印加しておけば、外部から入力される電圧レベルは小さくても画像を形成することがである。そこで、電着される基板に透明な半導体層を形成し、この入力信号に光を使用すれば所望する位置に任意の電着膜を形成することができる。以下、このようにして形成した電着膜を光電着膜と呼ぶ。ここで、半導体層への光照射による起電力と、透明電極に印加するバイアス電圧の総和により電着材料が電着膜を形成すればよいのであるが、バイアス電圧の印加は光起電力に応じて任意に調整すればよく、例えば、半導体の光起電力が電着膜を形成するに十分であれば透明電極に印加するバイアス電圧は省略することもできる。

【0012】本発明者らがここで提案する光電着膜を利用したカラーフィルター製造技術は、上記知見に基づくものであり、その画像形成方法の概要は有機あるいは無機の透明な半導体を基板として利用し、光を照射することで水溶液中の色材を含む(或いは兼ねる)電着材料を半導体基板上に色素電着膜の形で析出させることで画像を形成するため、従来電着法によるカラーフィルターの形成法で必要であった予めパターンニングされた透明導電膜が不要であり、フォトリソグラフィの工程なしに任意の画像パターンを形成できる。

【0013】本発明に係る多色のカラーフィルター層は、透明電極上に透明な半導体薄膜を形成し、カラーフィルター形成材料を含む電着溶液中で、透明電極にバイアス電圧を加えておき、さらに光を照射して光起電力を発生させることによって、基板近傍のpHを変化させ

て、高分子または色素分子のpHによる溶解度の違いを利用した電着膜を光照射部に選択的に薄膜を形成し、この工程を複数回繰り返すことにより形成できる。例えば、色材を赤色(R)、緑色(G)、青色(B)として3回繰り返すことでフルカラーのカラーフィルターが達成される。

【0014】本発明のカラーフィルターの製造方法によれば、透明な半導体薄膜と電着溶液とのショットキー接合、あるいは透明な半導体薄膜自身の、pn接合あるいはpin接合を利用することで高解像度の光電着膜を形成しうる。

【0015】さらに、本発明のカラーフィルターの製造方法を応用すれば、カラーフィルター層を形成した後、ブラックマトリックス形成材料を含む電着液中で、電圧を印加することによって(この時、光はあっても無くてもよい)、すでに形成されたカラーフィルター層の電気抵抗が高いために、印加電圧の調整により、カラーフィルター層の未形成部分のみに選択的に電着材料を含むブラックマトリックスが形成されることになり、ブラックマトリックスが簡便に形成できる。なお、ブラックマトリックスは電着により形成する方法に限るわけではなく、紫外線硬化樹脂を使って形成することもできる。

【0016】また、本発明のカラーフィルターは、透明基板上に透明導電性層、透明な有機半導体層又は無機半導体層、着色成分及びpHの変化により化学的に溶解或いは析出・沈降する高分子を含有する電着材料により形成された有色電着膜層を順次、積層してなることを特徴とする。この有色電着膜層を色調を変えて複数設けることにより多色カラーフィルターとしてもよく、カラーフィルター層に加えて、ブラックマトリックスを備えていてもよい。このカラーフィルターは、電着材料により、好ましくは光起電力を利用して設けられるため、得られるカラーフィルターの表面は極めて平滑であり、優れた表面特性を有する。さらに、基体に半導体層を有していることもあり、このカラーフィルターの表面上に直接電子デバイスを形成しうるなど、応用範囲がひろいという利点を有する。

【発明の実施の形態】

【0017】以下、本発明をさらに詳細に説明する。まず、アルカリ性あるいは酸性等のpHの変化や電気化学的な変化により溶解度が変化し、溶解、或いは析出、沈殿する分子(電着材料)が必要である。電着材料は色素自身であるか、あるいは透明な高分子がアルカリ性あるいは酸性で析出する性質を持ち、色材をこの高分子とともに分散させて使用してもよい。色材を高分子に分散させて使用する場合には、染料だけではなく、顔料も使用できる。高い耐光性が要求される部位に用いるカラーフィルターの場合には、水性高分子に顔料を分散させたものを利用するほうが望ましい。

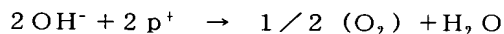
【0018】このような電気化学的な条件の変化により

溶解或いは析出、沈殿の相変化を起こす特性をもつ化合物としては、例えば、色素材料としては、pH4以上では還元状態をとり水に溶解するが、pH4未満の領域では酸化されて中性状態となり析出、沈殿するフルオレsein系の色素であるローズベンガルやエオシン、また、構造変化を伴わなくても溶液の水素イオン濃度(pH)によって溶解度が大きく変化するカルボキシル基をもった色素材料(具体的には、耐水性改良インクジェット染料が挙げられ、これはpH6以上では水に溶けるがそれ以下では沈殿する)等が挙げられる。また、高分子材料としては、pHが6以上では水に溶けるが、それ以下では沈殿するカルボキシル基を持った高分子の一種である特定の水性アクリル樹脂等が挙げられる。また、そのほかにも、キノイミン染料の一つであるオキサジン系の塩基性染料Cathion Pure Blue 5GH(C. I. Basic Blue 3)やチアジン系の塩基性染料メチレンブルー(C. I. Basic Blue 9)はpHが10以下では酸化状態を取り発色しているがそれ以上になると還元されて不溶化し析出する。これらの色素を純水中に溶解し、溶液中に電極を浸し電圧を印加すると、陰極側の電極上にこれらの色素分子からなる電着膜が生成される。これらの色素電着膜は、逆電圧を印加するかpH8以下の水溶液に浸すことで、元に戻って水溶液中に再溶出する。

【0019】これら電気化学的に相変化する材料を以下、適宜、電着材料と称する。電着材料を純水中に溶解し、溶液中に電極を浸して電圧を印加すると、陽極側の電極上にこれらの電着材料からなる電着膜が生成される。電着材料が有色物質である場合には、そのまま着色電着膜が形成され、無色あるいは淡色高分子材料である場合には、この高分子中に顔料を分散させて、溶液中に電極を浸し電圧を印加すると、陽極側の電極上に顔料及び高分子が析出して顔料と高分子が混合された電着膜が形成される。これらの電着膜は、逆電圧を印加するか、溶解度の高いpH(アニオン性電着材料ではpH10~13、カチオン性電着材料ではpH1~4)の水溶液に浸すことで、水溶液中に再溶出させることができる。前記電着膜形成には、ある一定以上の閾値電圧が必要であり、電流が流れれば必ず電着膜が形成されるわけではない。従って、バイアス電圧を印加しておけば、外部から入力される電圧レベルは小さくとも画像を形成することがである。そこで、電着される基板に半導体を用いて、この入力信号に光を使用すれば所望する位置に任意の電着膜を形成することができる。以下、このようにして形成した電着膜を光電着膜と呼ぶ。

【0020】このような光電着膜を形成しうる化合物の一例として、酸性染料で色素自身が電着形成能力がある、ゼネカ社製のPro Jet Farst Yellow 2を例にとって説明する。この染料は、純水(pH6~8)に容易に溶解し、アニオンとして水溶液中に

存在しているが pH が 6 以下になると不溶化して析出する性質を持つ。この Pro Jet farst Yellow 2 の水溶液中に白金電極を浸し通電すると、陽極付近では水溶液中の OH<sup>-</sup> イオンが消費されて O<sub>2</sub> になり、水素イオンが増えて pH が低下する。これは、陽極付近でホール (p) と OH<sup>-</sup> イオンとが結び付く次のような反応が起こるためである。



この反応が起こるには、一定の電圧が必要であり、反応の進行に伴って水溶液中の水素イオン濃度が増えて pH が低下するのである。従って、ある一定以上の電圧を印加すると、電極の陽極側では Pro Jet farst Yellow 2 の溶解度が低下して不溶化し薄膜が形成されるのである。

【0021】本発明はこの一定の閾値電圧を得るのに半導体に光を照射して生じる光起電力を利用するものである。このような、光起電力を利用する試みは今までいろいろな検討がなされてきた。たとえば、A. Fujishima, K. Honda Nature Vol. 238, p37, (1972) では n 型半導体の TiO<sub>2</sub> に光を照射して水の電気分解を行った。また、フォトリソクロミズムの研究に関連して、Si 基板上に光を照射してピロールを電気化学重合し、ドーピング・脱ドーピングで画像形成を行った例が H. Yoneyama らにより J. Electrochem. Soc., p2414, (1985) に報告されている。また、本発明者らも、導電性高分子のドーピング・脱ドーピングに色素を用い、光で画像形成する方法の特許として先に出願した。一方、導電性高分子を用いることなく色素のみで電着膜を形成することも可能であるが、電着膜形成に必要な電圧は、導電性高分子を用いる場合に比較して大きくなる。一方、光起電力は Si でたかだか 0.6 V であり、画像形成するには光起電力だけでは不十分である。従って、バイアス電圧を印加してかさ上げするなどの方法が考えられるが、それでも一定の電圧（使用する半導体のバンドギャップに依存した電圧）以上になると、光起電力の形成に必要な半導体と溶液とのショットキーバリアーが壊れてしまうという問題があり、印加できるバイアス電圧には限界がある。このため、光起電力を用いて物質の酸化還元を利用する水溶液中での画像形成は、1.0 V 以下で酸化還元するポリピロールなどの導電性高分子の光重合反応を使うものなどに限られていた。ところが、本発明者らは上記の分子の pH による溶解度の違いを画像形成に利用するため、低い電圧で有色高分子層の形成が可能であり、種々の半導体を用いた光起電力による電着膜により着色画像形成ができる、即ち、カラーフィルターの着色膜の形成が可能となるのである。

【0022】透明な高分子の電着材料としては、分子内に疎水基と親水基を併せ持ち、該高分子を構成するモノ

マー単位の疎水基数が親水基と疎水基の総数の割合の 40% から 80% の範囲であり、親水基部分の 50% 以上が pH の変化により親水基から疎水基に可逆的に変化できる特性を有し、且つ、酸価が 30 ~ 600 である共重合体を用いることが、析出性および形成された電着膜の保持性の観点から好ましく、これに微粒子色材を併用することにより、耐光性に優れた着色層を形成することができる。また、電着材料として、先に述べたように、分子内に pH を変化させることにより析出・沈降する単位と、色材単位とを併せ持つ化合物を用いることもできる。

【0023】次に、本発明のカラーフィルターの基体について述べる。本発明においては、カラーフィルターの形成に光起電力を用いることから、基体は透明であることを要する。従って、基体は半導体の基体としても好適に使用しうるガラス基体が好ましい。ガラス基体上にまず、透明な導電層を形成するが、この導電層は公知のものを任意に使用することができ、例えば、汎用の ITO 膜を形成すればよい。

【0024】この透明な導電層上に透明な有機もしくは無機の半導体層を形成する。この半導体層としては、とくに、酸化チタンが好適である。この酸化チタンは吸収が 400 nm 以下にしかなく透明であり、カラーフィルター作製の基板としてそのまま使用することが可能である。また、近年、酸化チタンはゾル・ゲル法、スputtering 法、電子ビーム蒸着法などいろいろな手法で n 型半導体として特性の良いものが得られている。ここで好適な透明半導体である TiO<sub>2</sub> について述べる。TiO<sub>2</sub> は透明な酸化物半導体で紫外線を照射すると光起電力が発生する。従って、基板の裏から紫外線を当てれば透明な基板上に光電着膜を形成することができる。TiO<sub>2</sub> の製膜方法についてはいくつかの方法が知られている。例えば、熱酸化膜法、スパッタリング法、エレクトロンビーム法 (EB 法)、ゾル・ゲル法などがある。われわれは、EB 法とゾル・ゲル法で TiO<sub>2</sub> の製膜を行った。ところが、通常の製膜法では効率が悪く電着に必要な光電流が流れない。そこで、光電流の変換効率を高めるために還元処理を行った。還元処理は、通常は水素ガス中で 550 度程度で加熱するのが普通である。例えば、Y. Hamasaki らは J. Electrochem. Soc. Vol. 141, No 3, p660, 1994 では水素ガス中で約 550 度で 1 時間程度で加熱している。ところが、我々は約 360 度で 10 分間という低温かつ短時間の処理で十分な効果を得た。これは、3% の水素混合窒素ガスを用いて 1 分間に 1 リットルの流量を流しながら加熱することで達成できたのである。

【0025】また、本発明のカラーフィルター用基体に適用しうる半導体膜としては、基本的には光照射により光起電力を発生する透明薄膜基板であれば全て使用でき

る。具体的には、透明な半導体として有機半導体としては、ポリビニルカルバゾール、ポリアセチレン等が、無機半導体としてはGa-N、ダイヤモンド、C-BN、SiC、ZnSe、TiO<sub>2</sub>、ZnOなどが挙げられる。半導体には、n型半導体とp型半導体があるが、本発明ではいずれの半導体も使用可能である。さらに、pn接合やpin接合を利用した積層構造にすれば、光電流が良く流れ確実に起電力が得られてコントラストが良くなりより望ましくなる。

【0026】次に、半導体と電着膜形成能力のある材料との組合せであるが、これは使用する半導体の極性によって決まる。光起電力の形成には太陽電池として良く知られているように、半導体と接触した界面に生じたショットキーバリアやpnあるいはpin接合を利用する。一例として、図1の模式図によりn型半導体を例にとって説明する。図1(A)の模式図はショットキー接合の場合を示し、(B)の模式図はPIN接合の場合を示す。n型半導体と溶液との間にショットキーバリアがある時に、半導体側を負にした場合には電流が流れる順方向であるが、逆に半導体側を正にした時には電流が流れない。ところが、半導体側を正にして電流が流れない状態でも、光を照射するとエレクトロン・ホールペアが発生し、ホールが溶液側に移動して電流が流れる。この場合、半導体電極を正にするのであるから電着される材料は負イオンでなければならない。従って、n型半導体とアニオン性分子の組合せとなり、逆にp型半導体ではカチオンが電着されることになる。

【0027】一般に、半導体の光起電力は比較的大きなSiでもせいぜい0.6Vしか得られない。ところが、0.6Vで電着が可能な材料は限られている。そこで、足りない電圧はバイアス電圧を印加して補う必要がある。印加できるバイアス電圧の上限は、ショットキーバリアが維持される限界までである。ショットキーバリアが壊れると、光が当たってない領域も電流が流れて、半導体基板の全領域に電着膜が形成され画像形成ができなくなる。例えば、2.0Vで電着される材料であれば1.5Vのバイアス電圧を印加して光を照射すると、半導体の光起電力0.6Vを足して2.1Vとなり電着に必要な閾値電圧を越えて、光が照射された領域のみ光電着膜が形成される。

【0028】この電着膜を形成する物質（電着材料）を選択する目安として電着材料のpHの変化に伴う溶解特性を図2のグラフに示す。図2は、各種の材料の溶解特性と溶液のpHとの関係を示すグラフである。材料の中にはグラフA（実線で示す）のように、あるpH値を境に急激に析出がおこるもの、グラフB（破線で示す）の材料のようにpH値に係わらず溶解性が良好なもの、グラフC（一点破線で示す）の材料のようにpH値に係わらず不溶なものがあり、これらの特性は材料と用いる溶媒（分散媒）との関係でも変化する。本発明において

はグラフAに示すような、あるpH値を境に急激に析出がおこるものが好ましく、また、このグラフAが所謂ヒステリシス曲線を示すように、pH値の変化に対して、再溶解が急激に行われず、析出状態で一定期間保持されるものが、形成された画像の安定性の観点からは理想的である。従って、このような特性を有する電着材料と溶媒との組み合わせを選択することが好ましい。

【0029】本発明のカラーフィルターの製造に利用されているイオン性分子とは、アニオン性、カチオン性等の分子からなり、pHの変化によって前記の如く溶解度が変化する材料であれば公知のイオン性分子のいずれも使用可能である。具体的には、トリフェニルメタンフタリド系、フェノサジン系、フェノチアジン系、フルオラン系、インドリルフタリド系、スピロピラン系、アザフタリド系、ジフェニルメタン系、クロメノピラゾール系、ロイコオーラミン系、アゾメチン系、ローダミンラクトル系、ナフトラクタム系、トリアゼン系、トリアゾールアゾ系、チアゾールアゾ系、アゾ系、オキサジン系、チアジン系、ベンズチアゾールアゾ系、キノンイミン系の化合物等が代表的な者として挙げられる。

【0030】これらの電着材料としては1種類の化合物の使用のみならず、2種類以上の化合物を組み合わせで用いることもできる。例えば、(1)2種類以上のアニオン性分子の混合物や2種類以上のカチオン性分子の混合物のような同極性分子の混合物、(2)アニオン性分子とカチオン性分子の混合物のような異極性分子の混合物、(3)染料と顔料の混合物、(4)高分子と顔料の混合物などさまざまな混合物の組み合わせで使用できる。2種類以上の化合物がそれぞれ異なる色相を有する場合には、混合色が得られることになる。混合物の場合には、単体でpHの変化によって溶解度が変化し薄膜が形成されるという性質を持っている物質が少なくとも1種類含まれる必要がある。この物質と併用することにより、単体では薄膜形成能力が無い材料であっても、膜形成時には製膜能力がある材料に取り込まれた状態で電着膜が形成されるため混合色が得られるのである。例えば、フルオレセイン系の色素であるローズベンガルやエオシンはpH4以上では還元状態をとり水に溶けるが、それ以下では酸化されて中性状態となり沈殿する。同様にジアゾ系のPro Jet Farst Yellow 2や、ある種の水溶性アクリル樹脂はpH6以上では水に溶けるが、それ以下では沈殿する。これらの分子を純水中に溶解し、溶液中に電極を浸し電圧を印加すると、陽極側の電極上にこれらの分子からなる電着膜が生成される。これらの電着膜は、逆電圧を印加するかpH10~12の水溶液に浸すことで、水溶液中に再溶出させることができる。このように、ローズベンガルやエオシンやPro Jet Farst Yellow 2は単体で電着膜形成能力がある材料であるが、これに電着膜形成能力がない色素材料を混合すると混色の電着膜が得



られる。この時、混合する色素材料はイオン性であっても無くても良い。また、組み合わせる物質の特性によっては、イオンの極性が異なるもの同士も併用することができる。

【0031】2種類のイオンを混合した場合について考えてみる。一般に、塩基性溶液と酸性溶液を混合すると中和して錯体など別の析出物を生じて沈殿する。このため、2種類の色素を混合して混合色を出す場合には無極性の顔料を使うか、同極性の材料を分散させるのが一般的である。ところが、ある種の染料同士では、錯体が形成されずイオンが共存した状態を取る。この場合には、塩基性溶液と酸性溶液を混合しても析出物を抑えることができ、異なる極性のイオン同士の組み合わせでも使用することができる。我々は、この性質を利用して2種類の色素イオンを混合した場合について考察した。

【0032】まず第一に極性が同じ2種類のイオン、例えばアニオン性で電着膜形成能力があるローズベンガル（赤色）と同じアニオン性ではあるが電着膜形成能力がないブリリアントブルー（青色）を混合した混合溶液中で、電気化学的に酸化させると電極には混合液の色と同じ紫色の電着膜が形成される。これは、電着膜形成能力があるローズベンガルにブリリアントブルーのイオンが取り込まれて製膜されるからである。このように、極性が同じ2種類のイオンを混合する場合には、いずれか1種類のイオンに電着膜形成能力があればよい。

【0033】次に極性が異なる2種類のイオン、例えばアニオン性で電着膜形成能力があるPro Jet Farst Yellow2（黄色）とカチオン性で電着膜形成能力があるCathilon Pure Blue 5GH（青色）を混合した混合溶液中で、電気化学的に酸化させると電極には混合液の色と同じ緑色の電着膜が形成される。逆に電気化学的に還元させると電極にはCathilon Pure Blue 5GH単体の青色の電着膜が形成される。このようなイオン性化合物の特性について説明するに、例えば、図3のグラフに示すように一方の化合物がグラフA（実線で示す）のように、中性領域では溶媒中に溶解しており、ある低pH値において急激に析出がおき、他方の化合物はグラフB

（破線で示す）の材料のようにある中性領域では溶媒中に溶解し、高pH値において急激に析出がおきる特性を有する場合、中性領域では高い溶解性を保持し、特定pH値において、溶解、析出の相変化を生じるため、併用が可能となる。このような特性を有する場合、アニオン性の色素溶液とカチオン性の色素溶液の混合液中で電気化学反応をさせると印加する電圧の極性を変化させるだけで、同一の電極上に異なった色素の電着膜を形成できるのである。

【0034】次に顔料を色材として用いる場合には、電着性のある透明あるいは淡色の高分子材料、例えば水溶性アクリル樹脂や水溶性スチレン樹脂と組合せ、水溶液

中に分散させて使用すればよく、同じように電着材料が電着膜を形成するとき、顔料を含む有色電着膜が得られるのである。

【0035】次に溶液の導電率とpHについて述べる。

導電率は我々の実験によると電着スピードいいかえれば、電着量に関連しており、導電率が高くなればなるほど一定時間に付着する電着膜の膜厚が厚くなり約100 mS/cm<sup>2</sup>で飽和する。（図4参照）従って、色素イオンだけでは導電率が足りない場合には電着特性に影響を与えない酸性又はアルカリ性物質、例えば、Na<sup>+</sup>イオンやCl<sup>-</sup>イオンを加えてやることで電着スピードをコントロールすることができ、例えば、5V以下の電圧の印加によっても電着膜の形成を可能にすることもできる。また、水溶液のpHも当然ながら電着膜の形成に影響する。例えば、電着膜形成前には色素分子の溶解度が飽和するような条件で電着膜形成を行えば膜形成後には再溶解しにくい。ところが、未飽和状態の溶液のpHで電着膜の形成を行うと、電着膜が形成されても、通電をやめた途端に膜が再溶解し始める。従って、溶解度が飽和するような溶液のpHで電着膜の形成を行うほうが望ましい。

【0036】本発明のカラーフィルターの製造方法について、図5を参照して説明する。まず、前述のような透明基板12上に透明導電膜14を形成し（図5

(A)）、その上部に半導体薄膜16を形成した基板18（図5(B)）を準備する。次に、図6に示す如き電気化学で一般的な三極式の配置の装置を用いて、液体を保持し得る容器20内に色材とpHの変化により化学的に溶解或いは析出・沈降する電着材料とを含有する水系液体22を満たして、さらに、容器20内に少なくとも画像パターンに従って電流または電界を供与できる手段24を透明導電膜14に接続した該基板18を半導体薄膜（電極）16が該水系液体22に浸漬されるよう固定するとともに、電極対の他方である対向電極26を同様に容器20内に配置する。一方、飽和カロメル電極25を、基準液体界面として飽和塩化カリウム水溶液を満たした容器23に配置し、前記電着材料を含む容器22との間に塩橋27を設けた。ここで、飽和カロメル電極25に対して、TiO<sub>2</sub>電極16を作用電極として利用する。

【0037】該基板18の透明基板12上に所定のマスクパターン28を配置して光照射を行うと、光照射による起電力が発生した部分に選択的に電着材料と色材とを含む有色電着膜30が析出し、これが単色のカラーフィルターの着色層となる。この有色電着膜が形成された基板18を水系液体22から取り出して溶媒を除去することにより、着色層30を固定化する。なお、ここではマスクパターン28を配置して起電力を発生させる部分を決定したが、マスクパターン28を用いず、直接レーザー光により書き込みを行うことにより、所定の部分に光

照射による起電力を発生させることもできる。

【0038】このとき色材の色調を、例えば、赤

(R)、緑(G)、青(B)に変えてこの工程(単色のカラーフィルターを形成する工程)を繰り返すことにより、水系液体22とマスクパターン28とを変えて同様の工程を行うのみで、多色のカラーフィルターを簡易に形成することができる(図5(C))。さらに、後述するようにブラックマトリックス層32を形成し(図5(D))、所望により保護層34を形成して、基板18内に半導体膜16を含む多色カラーフィルターを得る(図5(E))。

【0039】飽和カロメル電極電位は20℃、25℃、30℃においてそれぞれ0.2444V、0.2412V、0.23878Vであり、ほぼ接地電位=0Vに等しい。画像を形成するに当たっては、飽和カロメル電極を使用せず、容器(電解液)をアース接続して使用することもできるが、ワーク電極(析出側電極)の電位を明確にするため、前記のように電解液を飽和カロメル電極に接続し電解液表面の電位を飽和カロメル電極の標準電位に設定してもよい。

【0040】次に、光電着膜作製の露光装置について述べる。カラーフィルターの背面からマスクパターンを介して露光する必要があるため、露光光源は透明な半導体に感度がある波長でなければならない。すると、400nm以下の光源で露光する必要があり、通常は水銀灯や水銀キセノンランプ、He-CdレーザーやN<sub>2</sub>レーザー、エキシマレーザーなどが好適に使われる。

【0041】次に、ブラックマトリックスの形成方法について述べる。ブラックマトリックスの形成は従来知られて一般的な方法はフォトリソグラフィを用いてカラーフィルター層と同様にして形成する方法や紫外線硬化樹脂を用いてカラーフィルター層の無い部分にのみブラックマトリックスを形成する方法などがあるが、遮へいを完全に行うためにはいろいろな工夫が必要であり、カラーフィルターのコストアップの大きな要因である。ところが、我々の光電着法を用いてカラーフィルター層を形成した場合には、光電着膜の未形成領域には半導体が露出しており、この部分にブラックマトリックス用の電着膜を容易に形成できる。さらに、一般に形成された電着膜は有機薄膜であって絶縁性が高いので、形成されたカラーフィルター層の上部に、さらなる光電着膜を積層して形成するのはむしろ困難である。従って、光電着法を用いてカラーフィルター層を形成した後、ブラックマトリックス用の電解溶液中で電圧を印加すれば(この時光はあっても無くてもよい)、特に露光は必要としない)、カラーフィルター層の未形成領域をブラックマトリックスの電着膜がきれいに埋めるように形成される。このように、光電着膜を利用すると、簡単にしかも低コストでブラックマトリックスを形成できる。なお、同様の作用により、紫外線硬化樹脂を用いた場合でもカラー

フィルター層の未形成領域にきれいに電着膜が形成されるため、電着膜を形成する代わりに紫外線硬化樹脂を用いても良い。ただし、導電性の高い電着材料を用いてカラーフィルター層を形成した場合には、さらに電着膜を積層することも可能であり、異なる機能のカラーフィルター層を形成する場合には、有用であるが、ブラックマトリックスを先に述べた方法により形成する場合には、印加電圧等の条件に留意する必要がある。

【0042】このようにして、形成されたカラーフィルター層およびブラックマトリックスの上部には、平滑性と耐久性向上のため、保護層を設けることができる。保護層は、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂等の樹脂材料を用いて定法により形成することができる。

【0043】前記の如き製造方法により得られた本発明のカラーフィルターは、先の図5(D)に示すように、透明基板上に透明導電性層、透明な有機半導体層又は無機半導体層、着色成分及びpHの変化により化学的に溶解或いは析出・沈降する電着材料により形成された有色電着膜層を順次、積層してなることを特徴とし、色材として、顔料、染料を任意に使用しうるものであり、所望の耐光性、色調を選択しうる。また、電着膜の形成条件を調整することで、平滑な表面としうるため、平滑性に優れたカラーフィルターを簡便な方法で低コストで製造することができ、応用範囲が広いという利点を有する。また、基板中に半導体膜を含み、表面平滑性が良好であるため、カラーフィルター表面に直接電子デバイスを形成するような用途にも好適に使用しうる。

【0044】なお、本願明細書では、RGB及びブラックマトリックスからなるフィルタの製造例を中心に説明したが、着色材を増加してもしくは変えて、シアン、マゼンタ、イエローの着色剤を含む電着材料を使用してのCMY各色フィルタを作成しても良い。この場合は反射型フィルタとして好適に使用できる。また、RGBフィルタと組み合わせる3色以上、例えば6色フィルタ等の形成も可能である。またブラックマトリックスは最後に形成してもよいし、最初に形成してもよい。本発明の製造方法によれば、透明基板、透明導電膜、無機もしくは有機半導体膜、好ましくはRGB色分解フィルタ及びブラックマトリックスを備える着色剤を含む透明電着着色剤層がこの順序で積層されたカラーフィルタを製造することができる。このカラーフィルタはそのままカラーフィルタデバイスとして使用することもできるし、透明電着着色剤層のみを転写して使用することもできる。

【0045】本発明のカラーフィルターの製造方法では、硬質の基板上に電気化学的な方法によりカラーフィルター層を形成するため、欠陥が見いだされた場合でも、所定部分のカラーフィルター層を除去し、新たなマスクパターンを用いて所望の部分のみ析出により新たな層を形成することができ、欠陥補修が容易に行える。ま

た、不良品なども、形成されたフィルターの除去が簡単に行え、基体が再使用可能であることから容易に再生することができ、製造上の歩留りが飛躍的に向上し、廃棄物の発生が少ないという利点も有する。

【実施例】

【0046】以下に、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。

（実施例 1）図 7 に示すように厚さ 1 mm のガラス基板 12 に ITO の透明導電膜 14 をスパッタリングで 100 nm 製膜し、さらに 250 nm の  $TiO_2$  16 を製膜する。つぎに、 $TiO_2$  16 の光電流特性を上げるために還元処理を行う。還元処理は、3 % の水素ガスが混合された純窒素ガス中で 350 度で 10 分間アニールすることで行った。これを、図 6 に示した装置を用いて電気化学で一般的な三極式の配置において、電着材料としてのスチレンーアクリル酸共重合体（分子量 13,000、疎水基／（親水基＋疎水基）のモル比 65 %、酸価 150）と色材としてのアゾ系赤色超微粒子顔料を固形分比率で 1 対 1 に分散させた顔料を含む水溶液 22 中で、飽和カロメル電極 25 に対し  $TiO_2$  電極 16 を作用電極として利用し、作用電極を 1.7 V にして基板の裏側から水銀キセノンランプ（山下電装製、波長 365 nm の光強度 50 mW/cm<sup>2</sup>）をフォトマスク 28 を介して 10 秒間光を照射したところ、 $TiO_2$  16 表面に光が照射された領域だけレッドのフィルターパターンが形成された。このフィルターパターンを乾燥して、製膜を確実に行った。

【0047】次に、スチレンーアクリル酸共重合体（分子量 13,000、疎水基／（親水基＋疎水基）のモル比 65 %、酸価 150）とフタロシアニングリーン系超微粒子顔料を固形分比率で 1 対 1 に分散させた顔料を含む水溶液中で飽和カロメル電極に対し  $TiO_2$  電極を作用電極として利用し、作用電極を 1.7 V にして基板の裏側から水銀キセノンランプ（山下電装製、波長 365 nm の光強度 50 mW/cm<sup>2</sup>）をフォトマスクを介して 10 秒間光を照射したところ、 $TiO_2$  表面に光が照射された領域だけグリーンのフィルターパターンが形成された。同様に、スチレンーアクリル酸共重合体（分子量 13,000、疎水基／（親水基＋疎水基）のモル比 65 %、酸価 150）とフタロシアニンブルー系超微粒子顔料を固形分比率で 1 対 1 に分散させた顔料を含む水溶液中で飽和カロメル電極に対し  $TiO_2$  電極を作用電極として利用し、作用電極を 1.7 V にして基板の裏側から水銀キセノンランプ（山下電装製、波長 365 nm の光強度 50 mW/cm<sup>2</sup>）をフォトマスクを介して 10 秒間光を照射したところ、 $TiO_2$  表面に光が照射された領域だけブルーのフィルターパターンが形成されて、カラーフィルター層が形成された。

【0048】各カラーフィルター層が固定化された後、

純水で洗浄し、スチレンーアクリル酸共重合体（分子量 13,000、疎水基／（親水基＋疎水基）のモル比 65 %、酸価 150）とカーボンブラック粉末（平均粒子径 80 nm）を固形分比率で 1 対 1 に分散させた顔料を含む水溶液中で飽和カロメル電極に対し  $TiO_2$  電極を作用電極として利用し、作用電極を 2.0 V にして電圧を印加したところ、カラーフィルター層の無い領域のみにカーボンブラックを含む薄膜が形成され、ブラックマトリックスを形成できた。洗浄した後その上部に、保護層をコーティングしてカラーフィルターを得た。このカラーフィルターの表面を観察したところ、きわめて平滑であり、一般のカラーフィルターとして好適に使用しうるほか、このカラーフィルター上に直接電子デバイスを形成する目的にも使用しうるということがわかった。

【0049】（実施例 2）図 7 に示すように厚さ 1 mm のガラス基板に ITO の透明導電膜をスパッタリングで 100 nm 製膜し、さらに 250 nm の  $TiO_2$  を製膜する。つぎに、 $TiO_2$  の光電流特性を上げるために還元処理を行う。還元処理は、3 % の水素ガスが混合された純窒素ガス中で 350 度で 10 分間アニールすることを行った。これを、実施例 1 と同様に電気化学で一般的な三極式の配置において、スチレンーアクリル酸共重合体（分子量 13,000、疎水基／（親水基＋疎水基）のモル比 65 %、酸価 150）とアゾ系赤色超微粒子顔料を固形分比率で 1 対 1 に分散させた顔料を含む水溶液中で、飽和カロメル電極に対し  $TiO_2$  電極を作用電極として利用し、作用電極を 1.7 V にして基板の裏側から水銀キセノンランプ（山下電装製、波長 365 nm の光強度 50 mW/cm<sup>2</sup>）をフォトマスクを介して 10 秒間光を照射したところ、 $TiO_2$  表面に光が照射された領域だけレッドのフィルターパターンが形成された。

【0050】次に、スチレンーアクリル酸共重合体（分子量 13,000、疎水基／（親水基＋疎水基）のモル比 65 %、酸価 150）とフタロシアニングリーン系超微粒子顔料を固形分比率で 1 対 1 に分散させた顔料を含む水溶液中で飽和カロメル電極に対し  $TiO_2$  電極を作用電極として利用し、作用電極を 1.7 V にして基板の裏側から水銀キセノンランプ（山下電装製、波長 365 nm の光強度 50 mW/cm<sup>2</sup>）をフォトマスクを介して 10 秒間光を照射したところ、 $TiO_2$  表面に光が照射された領域だけグリーンのフィルターパターンが形成された。同様に、スチレンーアクリル酸共重合体（分子量 13,000、疎水基／（親水基＋疎水基）のモル比 65 %、酸価 150）とフタロシアニンブルー系超微粒子顔料を固形分比率で 1 対 1 に分散させた顔料を含む水溶液中で飽和カロメル電極に対し  $TiO_2$  電極を作用電極として利用し、作用電極を 1.7 V にして基板の裏側から水銀キセノンランプ（山下電装製、波長 365 nm の光強度 50 mW/cm<sup>2</sup>）をフォトマスクを介して 10 秒間光を照射したところ、 $TiO_2$  表面に光が照射さ

れた領域だけブルーのフィルターパターンが形成されて、カラーフィルター層が形成された。

【0051】次に、形成されたカラーフィルター層を純水で洗浄した後、スチレンーアクリル酸共重合体（分子量13,000、疎水基／（親水基＋疎水基）のモル比65％、酸価150）とカーボンブラック粉末（平均粒子径80nm）を固形分比率で1対1に分散させた顔料を含む水溶液中で飽和カロメル電極に対しTiO<sub>2</sub>電極を作用電極として利用し、作用電極を1.6Vにして基板の裏側から水銀キセノンランプ（山下電装製、波長365nmの光強度50mW/cm<sup>2</sup>）を全面に10秒間光を照射したところ、カラーフィルター層の未形成領域だけカーボンブラックを含む共重合体薄膜が形成され、ブラックマトリックスとなった。洗浄した後その上部に、保護層をコーティングしてカラーフィルターを得た。本実施例においては、ブラックマトリックスの形成に水銀キセノンランプの全面照射を用いたが、光照射を用いず電圧を印加した実施例1と同様の良好なブラックマトリックスが形成された。

【0052】（実施例3）図7に示すように厚さ1mmのガラス基板にITOの透明導電膜をスパッタリングで100nm製膜し、ITO薄膜上にゾル・ゲル法により250nmTiO<sub>2</sub>を製膜する。製膜はITO基板上にスピコート法でTiO<sub>2</sub>のアルコキシド（日本曹達製、アトロンNTi-092）を回転速度1500回転、20秒間で製膜したあと、約500度で1時間加熱すればTiO<sub>2</sub>の膜が形成される。還元処理は、実施例1と同様に3％の水素ガスが混合された純窒素ガス中で350度で10分間アニールすることを行った。これを、図6に示したように実施例1と同様な電気化学で一般的な三極式の配置において、スチレンーアクリル酸共重合体（分子量13,000、疎水基／（親水基＋疎水基）のモル比65％、酸価150）とアゾ系赤色超微粒子顔料を固形分比率で1対1に分散させた顔料を含む水溶液中で、飽和カロメル電極に対しTiO<sub>2</sub>電極を作用電極として利用し、作用電極を1.7Vにして基板の裏側から水銀キセノンランプ（山下電装製、波長365nmの光強度50mW/cm<sup>2</sup>）をフォトマスクを介して10秒間光を照射したところ、TiO<sub>2</sub>表面に光が照射された領域だけレッドのフィルターパターンが形成された。次に、スチレンーアクリル酸共重合体（分子量13,000、疎水基／（親水基＋疎水基）のモル比65％、酸価150）とフタロシアニングリーン系超微粒子顔料を固形分比率で1対1に分散させた顔料を含む水溶液中で飽和カロメル電極に対しTiO<sub>2</sub>電極を作用電極として利用し、作用電極を1.7Vにして基板の裏側から水銀キセノンランプ（山下電装製、波長365nmの光強度50mW/cm<sup>2</sup>）をフォトマスクを介して10秒間光を照射したところ、TiO<sub>2</sub>表面に光が照射された領域だけグリーンのフィルターパターンが形成され

た。同様に、スチレンーアクリル酸共重合体（分子量13,000、疎水基／（親水基＋疎水基）のモル比65％、酸価150）とフタロシアニンブルー系超微粒子顔料を固形分比率で1対1に分散させた顔料を含む水溶液中で飽和カロメル電極に対しTiO<sub>2</sub>電極を作用電極として利用し、作用電極を1.7Vにして基板の裏側から水銀キセノンランプ（山下電装製、波長365nmの光強度50mW/cm<sup>2</sup>）をフォトマスクを介して10秒間光を照射したところ、TiO<sub>2</sub>表面に光が照射された領域だけブルーのフィルターパターンが形成されて、カラーフィルター層が形成された。次に、形成されたカラーフィルター層を純水で洗浄した後、スチレンーアクリル酸共重合体（分子量13,000、疎水基／（親水基＋疎水基）のモル比65％、酸価150）とカーボンブラック粉末（平均粒子径80nm）を固形分比率で1対1に分散させた顔料を含む水溶液中で飽和カロメル電極に対しTiO<sub>2</sub>電極を作用電極として利用し、作用電極を1.6Vにして基板の裏側から水銀キセノンランプ（山下電装製、波長365nmの光強度50mW/cm<sup>2</sup>）を全面に10秒間光を照射したところ、カラーフィルター層の未形成領域だけカーボンブラックを含む共重合体薄膜が形成され、ブラックマトリックスとなった。洗浄した後その上部に、保護層をコーティングしてカラーフィルターを得た。本実施例では、ゾル・ゲル法によりTiO<sub>2</sub>を製膜したが、スパッタリング法で製膜した場合と同様に、良好なカラーフィルターが得られた。

【0053】（実施例4）図7に示すように厚さ1mmのガラス基板にITOの透明導電膜をスパッタリングで100nm製膜し、ITO薄膜上にゾル・ゲル法により250nmTiO<sub>2</sub>を製膜する。製膜はITO基板上にスピコート法でTiO<sub>2</sub>のアルコキシド（日本曹達製、アトロンNTi-092）を回転速度1500回転、20秒間で製膜したあと、約500度で1時間加熱すればTiO<sub>2</sub>の膜が形成される。還元処理は、実施例1と同様に3％の水素ガスが混合された純窒素ガス中で350度で10分間アニールすることを行った。これを、図6に示したように電気化学で一般的な三極式の配置において、スチレンーアクリル酸共重合体（分子量13,000、疎水基／（親水基＋疎水基）のモル比65％、酸価150）とアゾ系赤色超微粒子顔料を固形分比率で1対1に分散させた顔料を含む水溶液中で、飽和カロメル電極に対しTiO<sub>2</sub>電極を作用電極として利用し、作用電極を1.7Vにして基板の裏側から水銀キセノンランプ（山下電装製、波長365nmの光強度50mW/cm<sup>2</sup>）をフォトマスクを介して10秒間光を照射したところ、TiO<sub>2</sub>表面に光が照射された領域だけレッドのフィルターパターンが形成された。次に、スチレンーアクリル酸共重合体（分子量13,000、疎水基／（親水基＋疎水基）のモル比65％、酸価150）とフタロシアニングリーン系超微粒子顔料を固形分比率

で1対1に分散させた顔料を含む水溶液中で飽和カロメル電極に対しTiO<sub>2</sub>電極を作用電極として利用し、作用電極を1.7Vにして基板の裏側から水銀キセノンランプ（山下電装製、波長365nmの光強度50mW/cm<sup>2</sup>）をフォトマスクを介して10秒間光を照射したところ、TiO<sub>2</sub>表面に光が照射された領域だけグリーンのフィルターパターンが形成された。同様に、スチレン-アクリル酸共重合体（分子量13,000、疎水基／（親水基+疎水基）のモル比65%、酸価150）とフタロシアニンブルー系超微粒子顔料を固形分比率で1対1に分散させた顔料を含む水溶液中で飽和カロメル電極に対しTiO<sub>2</sub>電極を作用電極として利用し、作用電極を1.7Vにして基板の裏側から水銀キセノンランプ（山下電装製、波長365nmの光強度50mW/cm<sup>2</sup>）をフォトマスクを介して10秒間光を照射したところ、TiO<sub>2</sub>表面に光が照射された領域だけブルーのフィルターパターンが形成されて、カラーフィルター層が形成された。

【0054】形成されたカラーフィルター層を純水で洗浄した後、カーボンブラック粉末（平均粒子径80nm）を分散させた紫外線硬化樹脂溶液に接触させ、基板の裏側からUV光を照射したところ、カラーフィルター層の未形成領域だけ硬化したカーボンの樹脂薄膜が形成され、ブラックマトリックスを形成できた。その後、洗浄した後で上部に保護層をコーティングしてカラーフィルターを得た。本実施例においては、ブラックマトリックスの形成に紫外線硬化樹脂溶液を用いたが、電着材料を用いた前記各実施例と同様の良好なブラックマトリックスが形成された。

【0055】（実施例5）図7に示すように厚さ1mmのガラス基板にITOの透明導電膜をスパッタリングで100nm製膜し、ITO薄膜上にゾル・ゲル法により250nmTiO<sub>2</sub>を製膜する。製膜はITO基板上にスピンコート法でTiO<sub>2</sub>のアルコキシド（日本曹達製、アトロンNTi-092）を回転速度1500回転、20秒間で製膜したあと、約500度で1時間加熱すればTiO<sub>2</sub>の膜が形成される。還元処理は、実施例1と同様に3%の水素ガスが混合された純窒素ガス中で350度で10分間アニールすることを行った。これを、図6に示したように電気化学で一般的な三極式の配置において、アゾ系赤色染料を含む水溶液中で、飽和カロメル電極に対しTiO<sub>2</sub>電極を作用電極として利用し、作用電極を2.0Vにして基板の裏側から水銀キセノンランプ（山下電装製、波長365nmの光強度50mW/cm<sup>2</sup>）をフォトマスクを通して10秒間光を照射したところ、TiO<sub>2</sub>表面に光が照射された領域だけレッドのフィルターパターンが形成された。次に、スチレン-アクリル酸共重合体（分子量13,000、疎水基／（親水基+疎水基）のモル比65%、酸価150）とCathilon Pure Blue 5GHを固形

分比率で1対1に分散させた染料を含む水溶液中で飽和カロメル電極に対しTiO<sub>2</sub>電極を作用電極として利用し、作用電極を2.0Vにして基板の裏側から水銀キセノンランプ（山下電装製、波長365nmの光強度50mW/cm<sup>2</sup>）をフォトマスクを通して10秒間光を照射したところ、TiO<sub>2</sub>表面に光が照射された領域だけブルーのフィルターパターンが形成された。同様に、0.01MのPro Jet Farst Yellow 2と0.01MのCathilon Pure Blue 5GHを混合させた水溶液中で飽和カロメル電極に対しTiO<sub>2</sub>電極を作用電極として利用し、作用電極を2.0Vにして基板の裏側から水銀キセノンランプ（山下電装製、波長365nmの光強度50mW/cm<sup>2</sup>）をフォトマスクを通して10秒間光を照射したところ、TiO<sub>2</sub>表面に光が照射された領域だけグリーンのフィルターパターンが形成されて、カラーフィルター層が形成された。次に、純水で洗浄した後、スチレン-アクリル酸共重合体（分子量13,000、疎水基／（親水基+疎水基）のモル比65%、酸価150）とカーボンブラック粉末（平均粒子径80nm）を固形分比率で1対1に分散させた顔料を含む水溶液中で飽和カロメル電極に対しTiO<sub>2</sub>電極を作用電極として利用し、作用電極を1.6Vにして基板の裏側から水銀キセノンランプ（山下電装製、波長365nmの光強度50mW/cm<sup>2</sup>）を全面に10秒間光を照射したところ、カラーフィルター層の無い領域だけカーボンの薄膜が覆いブラックマトリックスを形成できた。洗浄した後その上部に、保護層をコーティングしてカラーフィルターを得た。本実施例においては、電着材料として電着膜を形成しうる染料を用いて、レッドとグリーンのフィルターパターンを形成した。この場合も、高分子電着材料と色材とを併用した前記各実施例と同様に、良好なカラーフィルターが得られた。

【0056】（実施例6）実施例4と同様の条件でTiO<sub>2</sub>膜上にブラックマトリックスパターンに対応した露光を行ってまず基板上にブラックマトリックスを形成した。ついでTiO<sub>2</sub>膜上のブラックマトリックスが形成されていない領域に、実施例4と同様の条件で電解液と露光パターンを変えてレッド、グリーン、ブルー各色フィルターパターンを形成した。洗浄後、最上部に保護層をコーティングしてカラーフィルタを得た。本実施例においては、先に基板上にブラックマトリックスを形成し、その後、各色のフィルタパターンを形成したが、実施例14と同様の良好なカラーフィルタが得られた。

【0057】

【発明の効果】本発明のカラーフィルターの製造方法によれば、フォトリソグラフィーを使用することなく、工程数も少なく、高解像度で制御性、平滑性が高いカラーフィルターを、低コストで形成することができる。特に、微細で複雑な画素配置であっても対応でき、ブラッ

クマトリックスの形成が容易で、大量生産可能であるという効果を奏する。それに用いるカラーフィルターの製造装置によれば簡単な構造で複雑な画素配置に対応するカラーフィルターが容易に製造できる。また、本発明のカラーフィルターは、微細で複雑な画素配置に対応でき、且つ、表面の平滑性に優れ、フィルター内に透明な半導体膜を有する応用性の高いものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 (A) はショットキー接合、(B) は P I N 接合の場合の半導体のエネルギーバンドを示す模式図である。

【図 2】 電着材料の p H の変化に伴う溶解特性を示すグ

ラフである。

【図 3】 異なる極性を示し、かつ、併用可能な 2 つの電着材料の p H の変化に伴う溶解特性を示すグラフである。

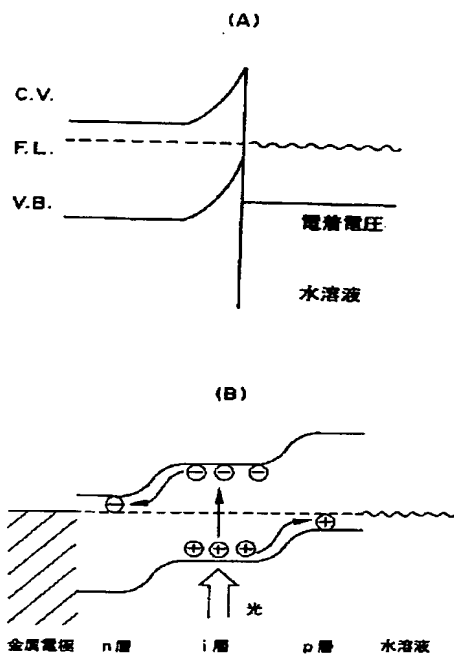
05 【図 4】 導電率を変化させた時の電着材料の電着量の変化を示すグラフである。

【図 5】 (A) ~ (E) カラーフィルターの製造プロセスを示す概略断面図である。

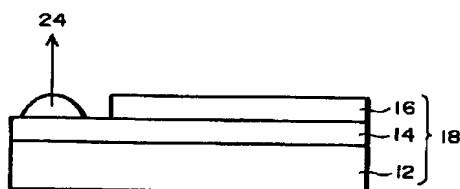
10 【図 6】 カラーフィルターの製造に用いた装置の概略構成図である。

【図 7】 カラーフィルターの基板となる透明 n 型半導体の構造を示す模式図である。

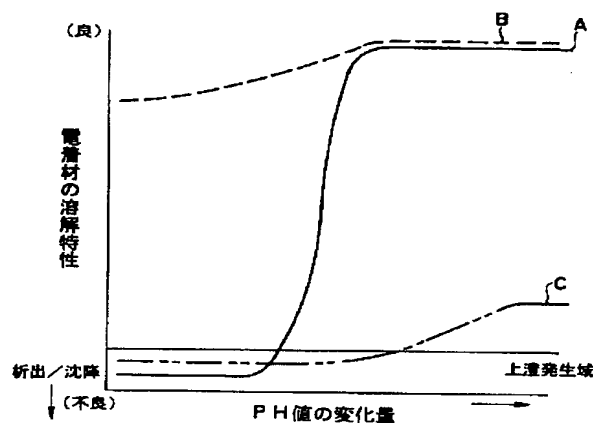
【図 1】



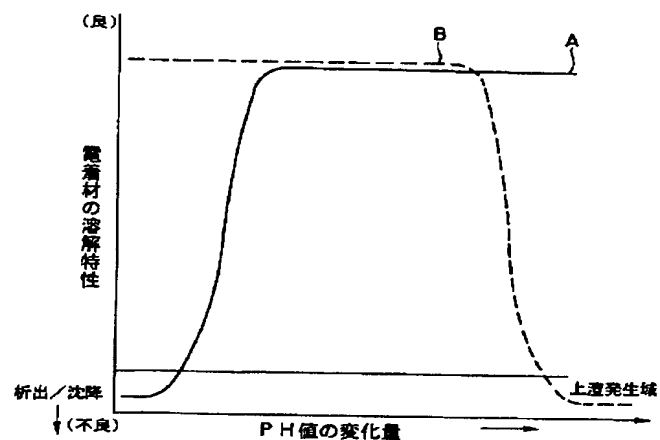
【図 7】



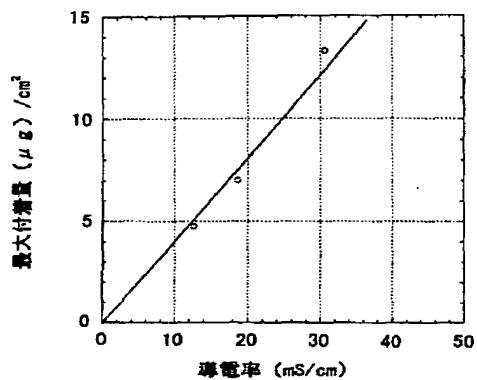
【図 2】



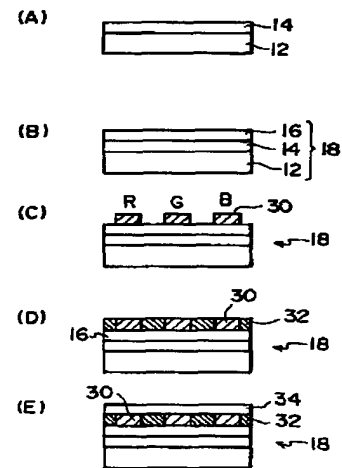
【図 3】



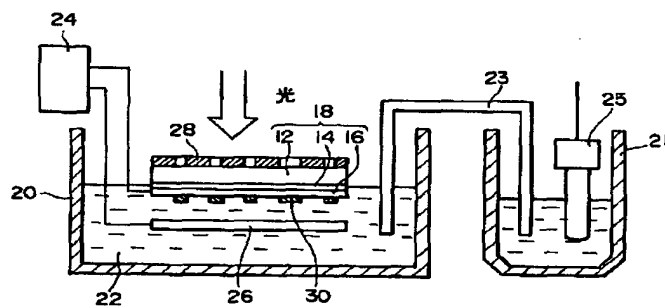
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(72) 発明者 土屋 元彦  
神奈川県足柄上郡中井町境430 グリーン  
テクなかい 富士ゼロックス株式会社内 40